

撤稿声明

撤稿文章名: 一步水热法制备手性碳量子点
 作者: 王耀, 鲁羽鹏, 李远哲, 王璐梦, 张帆
 * 通讯作者邮箱: 邮箱: 1039427028@qq.com
 期刊名: 材料科学(MS)
 年份: 2019
 卷数: 9
 期数: 6
 页码 (从X页到X页): 549-557
 DOI (to PDF): <http://dx.doi.org/10.12677/MS.2019.96070>
 文章ID: 1280848
 文章页面: <https://www.hanspub.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=30696>
 撤稿日期: 2019-08-23

撤稿原因 (可多选):

- 所有作者
 部分作者:
 编辑收到通知来自于
- 出版商
 科研机构:
 读者:
 其他:

撤稿生效日期: 2019-08-23

撤稿类型 (可多选):

- 结果不实
 实验错误 数据不一致 分析错误 内容有失偏颇
 其他:
 结果不可再得
 未揭示可能会影响理解与结论的主要利益冲突
 不符合道德
- 欺诈
 编造数据 虚假出版 其他:
 抄袭 自我抄袭 重复抄袭 重复发表 *
 侵权 其他法律相关:
- 编辑错误
 操作错误 无效评审 决策错误 其他:
 其他原因:

出版结果 (只可单选)

- 仍然有效.
 完全无效.

作者行为 失误(只可单选):

- 诚信问题
 学术不端
 无 (不适用此条, 如编辑错误)

* 重复发表: "出版或试图出版同一篇文章于不同期刊."

One-Step Hydrothermal Synthesis of Chiral Carbon Quantum Dots

Yao Wang, Yupeng Lu, Yuanzhe Li, Lumeng Wang, Fan Zhang

College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan Shanxi
Email: 1039427028@qq.com

Received: May 21st, 2019; accepted: Jun. 4th, 2019; published: Jun. 11th, 2019

Abstract

Carbon Quantum Dots (CQDs) have many excellent properties, such as low toxicity, biocompatibility, photoluminescence, etc., which play an important role in many fields such as photocatalytic electrocatalytic chemical sensing in biological imaging and endowing CQDs with chiral properties to broaden its applications in chiral recognition and separation and asymmetric catalysis and chiral detection. Chiral carbon quantum dots (L-CQDs and D-CQDs) were synthesized by one-step hydrothermal method using tryptophan (L-Trp and D-Trp) as carbon source and chiral source and sodium hydroxide as reaction regulator. The optical properties and surface structures of L-CQDs and D-CQDs were characterized by high resolution lens electron microscopy, elemental analyzer, ultraviolet-visible absorption spectrometer, steady-state fluorescence spectrometer and circular dichroism (CD). The results show that the prepared L-CQDs and D-CQDs with particle size less than 10 nm presented similar characteristics and optical properties, with strong fluorescence characteristics and the property of stimulating independence, whose the maximum emission wavelength is 476 nm as well as the optimal excitation wavelength is 360 nm. CD signals taking on mirror symmetry feature near 223 and 290 nm indicate that L-CQDs and D-CQDs are enantiomers.

Keywords

Hydrothermal Method, Chirality, Carbon Quantum Dots, Circular Dichroism

一步水热法制备手性碳量子点

王耀, 鲁羽鹏, 李远哲, 王璐梦, 张帆

太原理工大学材料学院, 山西 太原
Email: 1039427028@qq.com

收稿日期: 2019年5月21日; 录用日期: 2019年6月4日; 发布日期: 2019年6月11日

摘要

碳量子点(Carbon Quantum Dots, CQDs)有着很多优良的特性,如:低毒性、生物相容性、光致发光等特性,在生物成像、光催化、电催化、化学传感等许多领域起着重要的作用,赋予CQDs手性特性。将拓宽其在手性识别与分离、不对称催化及手性检测方面的应用。本文以色氨酸(L-Trp和D-Trp)为碳源和手性源、以氢氧化钠为反应调节剂,利用一步水热法制得手性碳量子点(左旋碳量子点和右旋碳量子点:L-CQDs和D-CQDs)。分别使用高分辨透射电子显微镜、元素分析仪、紫外-可见吸收光谱仪、稳态荧光光谱仪和圆二色谱仪(CD)等对所制得的L-CQDs和D-CQDs的光学性能和表面结构进行表征。结果表明:制备出的粒径小于10 nm的L-CQDs和D-CQDs呈现相似的特点与光学性能,其具有强的荧光特性,476 nm是最大发射波长,360 nm是最佳激起波长,且表现为激发独立的性质。CD信号在223 nm附近和290 nm附近呈现镜面对称特征说明L-CQDs和D-CQDs为对映异构体。

关键词

水热法, 手性, 碳量子点, 圆二色谱

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

手性是物体与镜像不能相互重叠的最有趣的自然现象之一[1],其广泛存在于自然界中且在化学、生物学、药理学、医学等方面具有显著的作用。当手性化合物作用于生物体时,不同的对映体在人体的药理活性、代谢进程及毒性存在较大的差异[2]。目前,在手性光学研究方面已经取得了较好的研究成果,受到了众多研究者的关注,手性的应用研究也成为当今国际上较为热门的研究问题之一。

碳量子点(Carbon Quantum Dots, CQDs)是粒径尺寸在10 nm以下的一类新型碳纳米材料,是Walter A Scriver课题组在2004年初次使用电弧放电法发现的荧光碳纳米材料,[3]是一种类球形的碳颗粒。CQDs相比较于半导体量子点(Quantum Dots, QDs)具有环境友好、成本低、低毒性和生物相容性良好、光学稳定性良好、水溶性好、化学稳定性高、易官能团化等优势,激起了国内外研究者的热情,成为了纳米碳材料的新星[4][5][6]。

近年来手性量子点(左旋量子点和右旋量子点:L-QDs和D-QDs)的研究揭示了量子点(QDs)独特的手性光学效应,L/D-QDs荧光探针的开发也为化学和生物学提供非常有用的工具[7]。然而考虑到CQDs在手性识别及分离、手性检测和不对称催化方面有着潜在的应用,而手性是影响其性能的一个重要因素,因此赋予CQDs手性特征,合成一种兼具荧光特性和手性特征的CQDs,已经成为国内外研究的热点之一,但其仍处于萌芽阶段。

手性是人类赖以生存的自然界的本质属性之一,也是生物学以及其他领域手性分子识别过程最主要的因素之一。到目前为止,富勒烯和碳纳米管的手性修饰已得到广泛的研究,并在有机催化、对映选择性识别以及手性传感方面具有很大的潜力。然而在考虑到CQDs的潜在应用时,手性是影响性能的一个重要方面,目前还没有解决。因此,在CQDs中增加手性特性制备L-CQDs或D-CQDs使其在对映选择性识别和催化等方面更好的应用,这在基础研究和科技方面都非常重要。

合成 L-CQDs 或 D-CQDs 的方法多种多样, 但许多方法需要昂贵的设备、过程复杂、条件苛刻, 本文以 L-Trp 或 D-Trp 为碳源和手性源, NaOH 为反应调节剂通过一步水热法合成 L-CQDs 或 D-CQDs, 该方法操作简单方便, 绿色高效, 且本文采用手性原料一步水热法合成 L-CQDs 或 D-CQDs, 无需再进行修饰, 过程简单, 具有可操作性。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

本文以 L-Trp 或 D-Trp 为碳源和手性源, NaOH 为反应调节剂通过一步水热法合成 L-CQDs 或 D-CQDs, 具体实验材料如表 1 所示:

Table 1. Main reagents in the experiment

表 1. 实验主要试剂

试剂	生产厂家	产品纯度
蒸馏水(H ₂ O)	实验室自制	99.99%
无水乙醇(CH ₃ CH ₂ OH)	天津市东丽区天大化学试剂厂	分析纯
L-色氨酸(L-Trp)	天津市光复精细化工研究所	分析纯
D-色氨酸(D-Trp)	上海麦克林生化科技有限公司	分析纯
氢氧化钠(NaOH)	天津市大陆化工试剂厂	分析纯
硫酸奎宁((C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂) ₂ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O)	国药集团化学试剂有限公司	分析纯

2.2. 实验步骤

水热法是指密闭的压力容器内, 以水为容器, 在高温高压的条件下进行的化学反应, 其操作简单方便, 且能有效地阻止有毒物质的挥发及对空气敏感的前驱体发生副反应, 改善了制备环境, 降低了污染。本文以 L-Trp 或 D-Trp 为碳源和手性源, NaOH 为反应调节剂, 一定温度下在水热反应釜中反应一定的时间, 得到粗产物, 再经过滤透析得到 L-CQDs 或 D-CQDs 溶液, 再经过冷冻干燥得到 L-CQDs 或 D-CQDs 粉末, 其合成流程如图 1 所示。

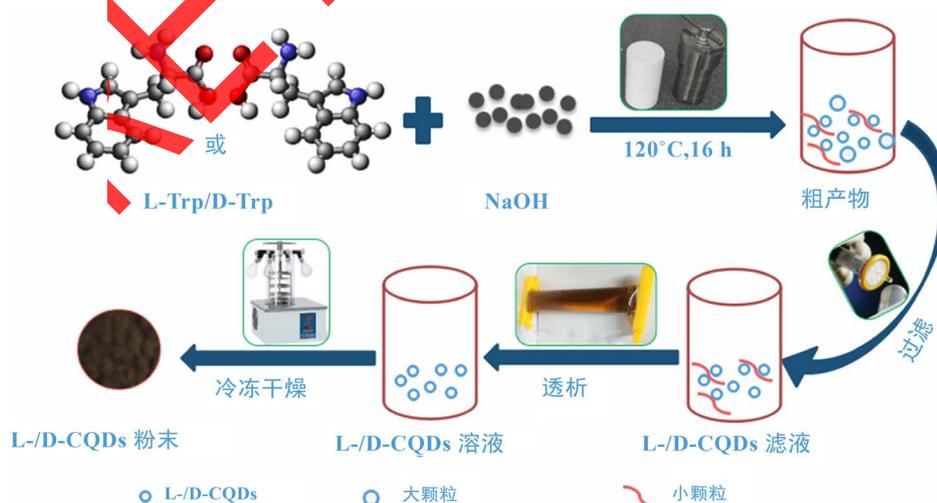


Figure 1. Schematic representation of the formation of L-CQDs or D-CQDs

图 1. L-CQDs 或 D-CQDs 的反应路线图

具体实验步骤如下:

- 1) 在 100 mL 容积的聚四氟乙烯内衬中依次加 0.5 g L-Trp 或 D-Trp, 0.09 g 的 NaOH, 再用玻璃棒进行搅拌, 直至其完全溶解;
- 2) 将含有液体的聚四氟乙烯内衬装入不锈钢反应釜中, 并将其密封, 拧紧釜盖, 放入预热好的 120°C 的烘箱中, 水热反应 16 h 将反应釜自然冷却到室温, 得到 L-CQDs 或 D-CQDs 粗产物;
- 3) 制备的 L-CQDs 或 D-CQDs 粗产物先用 0.22 μm 的滤膜过滤, 取其滤液后, 将滤液装入截留分子量为 1000 Da 的透析袋透析, 在 25°C、搅拌速度为 60 r/min 的磁力搅拌条件下进行透析, 每隔 12 h 换一次水, 总共透析 4 天;
- 4) 收集透析袋内液, 得到纯化的 L-CQDs 或 D-CQDs 溶液;
- 5) 将纯化的 L-CQDs 或 D-CQDs 溶液经过冷冻干燥得到 L-CQDs 或 D-CQDs 固体粉末;
- 6) 将上述得到的 L-CQDs 或 D-CQDs 稀释后, 并通过 UV-vis 吸收和 CD 光谱测试。

2.3. 实验表征

1) 高分辨透射电子显微镜

利用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)对其形貌进行表征。本实验采用 JEOLJEM-2100 型高分辨透射电子显微镜对 L-CQDs 或 D-CQDs 形貌进行分析, 加速电压为 120 kV。样品的制备是将所制得的 L-CQDs 或 D-CQDs 粉末溶于约 5 mL 无水乙醇后进行超声分散 30 min, 最终将约 9 滴 L-CQDs 或 D-CQDs 乙醇溶液分三次滴在有多空无定型超薄碳膜的铜网上, 在室温下晾干后再进一步观察。

2) 元素分析仪

元素分析(Elemental Analysis, EA)是集光、机、电、计算机、分析技术于一体的能对不同形式的化合物进行 C、N、O 和 H 元素进行定量测量的高科技产品。本实验利用 Elementar 分析系统有限公司, VarioEL/microcube 型 EA 仪对 L-CQDs 或 D-CQDs 的元素组成进行定量分析。

3) 紫外可见吸收光谱仪

UV-vis 光谱是由分子振动能级跃迁和电子能级跃迁而发生的。本实验使用 JH756MC 型 UV-vis 光谱仪分析原料 L-Trp 或 D-Trp 和制得的 L-CQDs 或 D-CQDs 得紫外吸收情况, 以 H₂O 为空白样建立样品基线(扫描范围为 200~410 nm, 狭缝宽度为 1 nm, 快速扫描), 取适量 L-Trp 或 D-Trp 和 L-CQDs 或 D-CQDs 的液体样品, 以相同的标准进行稀释, 放入干净的紫外比色皿中进行表征, 得到 L-Trp 或 D-Trp 和 L-CQDs 或 D-CQDs 的最大紫外吸收峰位等参数, 最后对其进行 UV-vis 光谱分析。

4) 稳态荧光光谱仪

稳态荧光光谱(Fluorescence Spectroscopy, PL)可用于测量荧光激发光谱和荧光发射光谱。本实验使用 Fluorescence-4 型 PL 光谱仪分析 L-CQDs 或 D-CQDs 的 PL 光谱, 以 H₂O 为空白样建立样品基线(扫描范围为 240~700 nm, 激发和发射狭缝宽都为 2 nm), 取适量 L-Trp 或 D-Trp 和 L-CQDs 或 D-CQDs 的液体样品, 以相同的标准进行稀释, 放入干净的 PL 比色皿中进行表征, 得到 L-Trp 或 D-Trp 和 L-CQDs 或 D-CQDs 的最大激发波长、荧光强度的相对大小等参数, 最后对其进行 PL 分析。

荧光量子产率(QY)的计算。采用斜率法用硫酸奎宁做参照物来计算 L-CQDs 或 D-CQDs 的 QY。首先将少量硫酸奎宁(参照标准, QY 为 0.54)溶解于 H₂SO₄ (浓度为 0.1 mol/L)溶液中[8]。然后使用 PL 光谱仪分别测不同浓度的 L-CQDs 或 D-CQDs 溶液和硫酸奎宁溶液在对应激发波长下的吸光度和荧光发射峰(这两个值一般小于 0.1), 并在 Origin8.0 中作图, 将荧光发射峰做为纵坐标, 吸光度做为横坐标, 然后分别连接不同浓度下 L-CQDs 或 D-CQDs 与硫酸奎宁的数据点, 得到 L-CQDs 或 D-CQDs 与硫酸奎宁的直

线并求得其斜率，再按照以下公式求得 L-CQDs 或 D-CQDs 的 QY:

$$\Phi_x = \Phi_{st} (K_x / K_{st}) (\eta_x / \eta_{st})$$

式中 Φ 是 QY, K 代表斜率, η 是溶剂的折射率, 其中 x 表示样品, st 表示参比物质。因样品与参比物都为水溶液, 所以 $\eta_x / \eta_{st} = 1$ 。

5) 圆二色光谱仪

本实验使用 J-1500 型 CD 光谱仪分析 L-CQDs 或 D-CQDs 的 CD 光谱, 以 H₂O 为空白样建立样品基线, 通过不同的参数进行测试, 最后采用的参数为: 扫描范围为 200~410 nm, 采样点距离为 1 nm, 带宽 4 nm, 扫描速率为 100 nm/min, 取适量 L-Trp 或 D-Trp 和 L-CQDs 或 D-CQDs 的液体样品, 以相同的标准进行稀释, 放入干净的 CD 比色皿中进行表征, 得到 L-Trp 或 D-Trp 和 L-CQDs 或 D-CQDs 的最大 CD 信号等位置参数, 对其进行 CD 光谱表征。

3. 结果分析

3.1. 结构特征

3.1.1. 形貌

实验结果表明制得的 L-CQDs 和 D-CQDs 的结构和性能是很相似的, 如图 2 是 L-CQDs 和 D-CQDs 的形貌图, 从图中可以看出制备出的粒径小于 10 nm 的 CQDs 呈类球形, 有良好的分散性, 没有明显的聚集现象[9]。

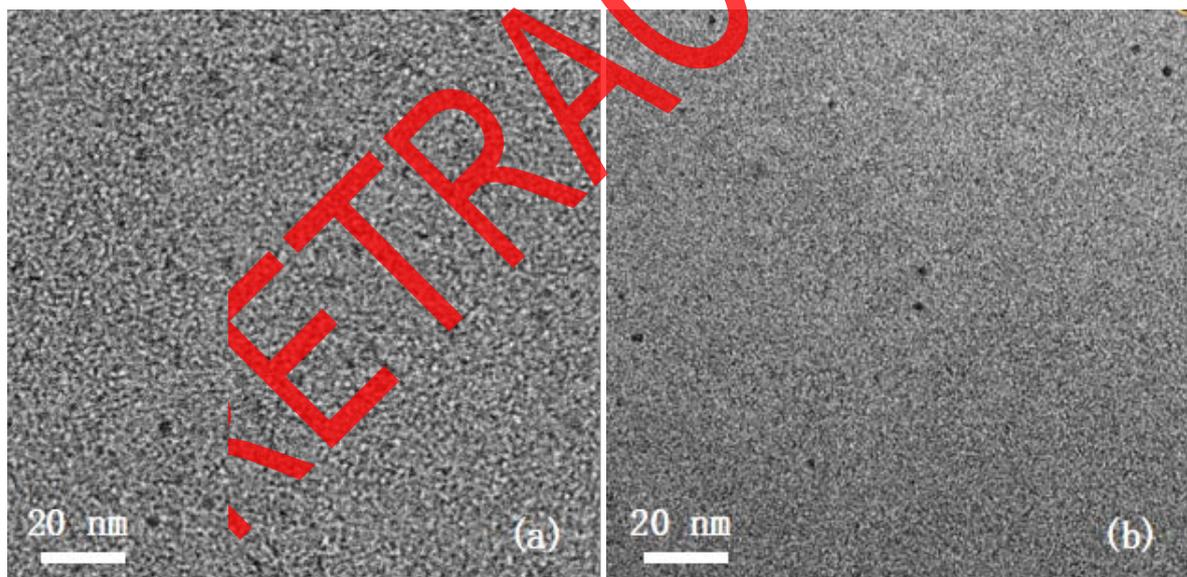


Figure 2. TEM images of (a) L-CQDs and (b) D-CQDs respectively
图 2. (a)和(b)分别是 L-CQDs 和 D-CQDs 的 TEM 图像

3.1.2. 元素组成分析

为了进一步研究 L-CQDs 和 D-CQDs 的元素含量, 为了更好的比较以及确保仪器的准确性, 我们对 L-/D-Trp 和 L-/D-CQDs 进行了元素分析的测试, 如下表 2 为 L-/D-Trp 和 L-/D-CQDs 的测试结果, 从中可以看出, Trp 中 C、H 和 N 的理论含量与仪器测试结果基本一致, 说明仪器测试的准确较高, 而制得的 L-CQDs 和 D-CQDs 与 L-Trp 和 D-Trp 相比, 碳含量下降, 但氧含量升高, 使其具有较好的水溶性。

Table 2. EA of L-/D-Trp and L-/D-CQDs
表 2. L-/D-Trp 和 L-/D-CQDs 的元素分析

物质	元素(%)	C	H	N	O
L-Trp		64.97	5.940	13.74	15.35
D-Trp		64.91	5.916	13.71	15.464
L-CQDs		32.44	2.872	4.81	59.878
D-CQDs		29.75	2.718	4.54	62.992

3.2. 光学性质

3.2.1. 紫外吸收性能

此外, 我们研究了 L-CQDs 和 D-CQDs 的光学性质。首先, 对 L-/D-Trp 和 L-/D-CQDs 进行了 UV-vis 吸收光谱测试, 如图 3(a), 图 3(c)和图 3(b), 图 3(d)所示, L-CQDs 和 D-CQDs 的图谱基本一致。图 3(b), 图 3(d)的插图分别是 L-/D-CQDs 在日光灯和 365 nm 紫外灯下的照片, 可以看出 L-/D-CQDs 发黄绿光。从 UV-vis 吸收光谱可以看出 L-CQDs 和 L-Trp 的吸收图谱有异同, 相同地方是在 219 nm 附近有一个较强的吸收峰, 其归因于芳香族 C=C 的 π - π^* 跃迁[3], 该处的吸收峰不产生荧光[10] [11] [12] [13] [14]。在 279 nm 处是较弱的吸收峰, 归属于 C=O 的 n- π^* 跃迁。但此处吸收峰 L-CQDs 比 L-Trp 的宽, 说明经过水热过程后, L-CQDs 表面的官能团部分与 L-Trp 不同, 且这部分吸收可以产生荧光[15]。

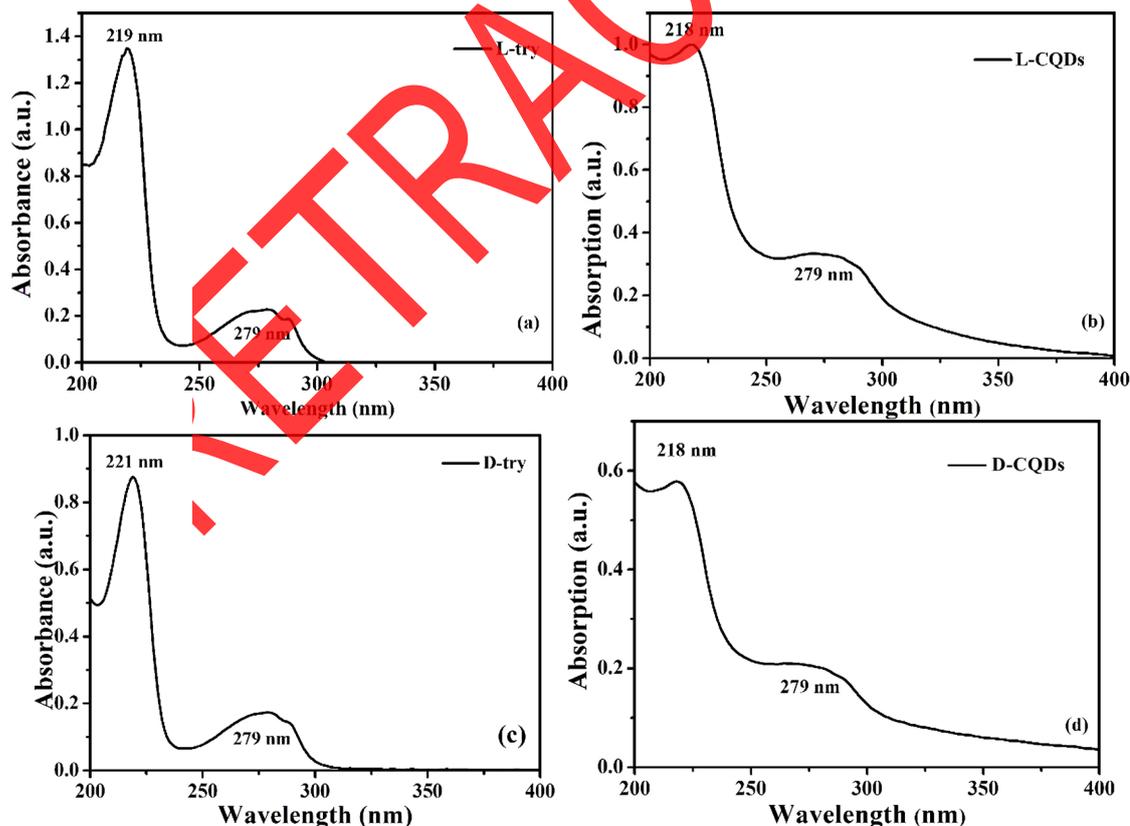


Figure 3. UV-vis absorption spectra of (a) (c) L-/D-Trp and (b) (d) L-/D-CQDs

图 3. (a) (c)和(b) (d)分别为 L-/D-try 和 L-/D-CDs 的 UV-vis 吸收光谱

3.2.2. 圆二色性

如图 4(a)和图 4(b)分别为 L-/D-Trp 和 L-/D-CQDs 的 CD 光谱, L-/D-Trp 在 224 nm 附近出现明显的 CD 信号, 且是对称的。L-CQDs 与 D-CQDs 峰位置大致相同, 成镜面对称, 在 223 nm 附近的 CD 信号是继承于 L-/D-Trp 的 CD 信号, 290 nm 处的 CD 信号可能是通过 L-/D-Trp 手性诱导或转移引起的。

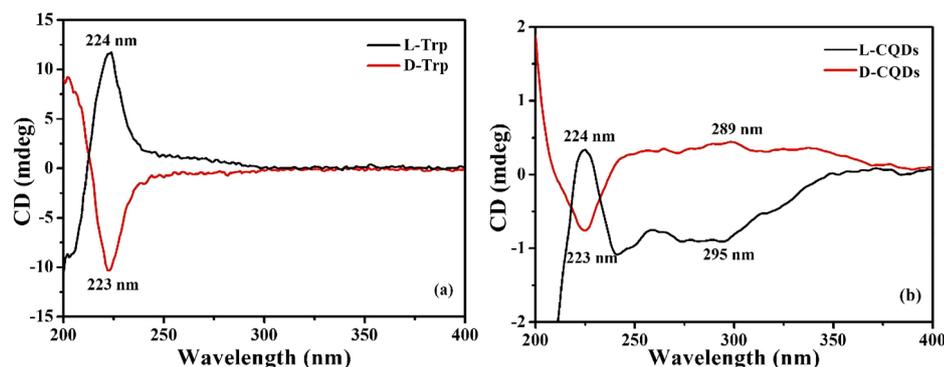


Figure 4. CD spectra of L-/D-Trp and L-/D-CQDs respectively

图 4. L-/D-Trp 和 L-/D-CQDs 的 CD 光谱

3.2.3. 激发依赖性

最后, 为了进一步研究 L-CQDs 和 D-CQDs 的光学性质, 对其进行了在不同激发波长下的 PL 发射光谱的测试, 激发波长从 320 nm 到 400 nm 每隔 20 nm 进行了一系列的测试, 两者的结果基本相同。

如图 5(b)所示, 随着激发波长的增加(320~400 nm), L-CQDs 的荧光发射峰位置分别在 474、476、476、

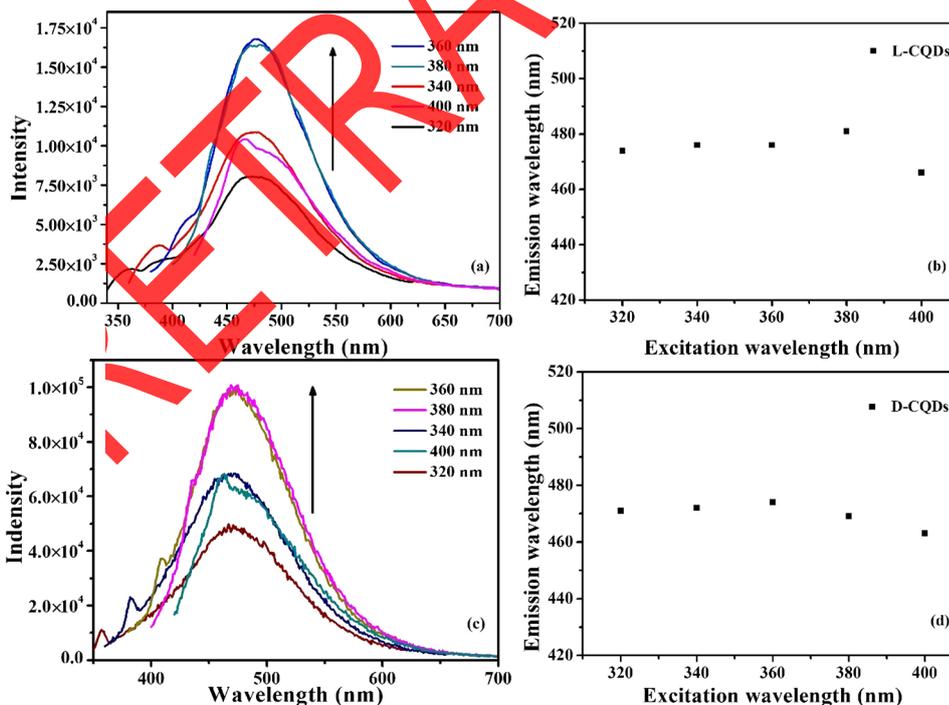


Figure 5. (a) (c) PL spectra of L-CQDs and D-CQDs solutions at different excitation wavelengths, (b) (d) the emission wavelengths of excitation wavelengths (320 - 400 nm)

图 5. (a) (c)分别 L-CQDs 和 D-CQDs 溶液在不同激发波长下的激发光谱, (b) (d)分别为 L-CQDs 和 D-CQDs 发射波长与激发波长的变化规律(320~400 nm)

481 和 466 nm, 可见发射峰的位置在 475 nm 附近没有呈现明显的改变, 在 475 nm 之前随着激发波长的增加, 荧光强度逐渐增强, 如图 5(a), 即表现为激发独立的性质, 不同于文献报道的 CQDs 表现的激发依赖性。

如图 5(d)所示, 随着激发波长的增加(320~400 nm), D-CQDs 的荧光发射峰位置分别在 471、472、474、469 和 463 nm, 可见发射峰的位置在 470 nm 附近没有呈现明显的改变, 在 470 nm 之前随着激发波长的增加, 荧光强度逐渐增强, 如图 5(c), 即表现为激发独立的性质, 不同于文献报道的 CQDs 表现的激发依赖性。

3.2.4. 荧光量子产率

选择硫酸奎宁做参照物(QY 为 0.54)采用斜率法来计算 120℃ 条件下水热反应 16 h 制得的 L-CQDs 和 D-CQDs 的 QY。L-CQDs 相对于硫酸奎宁的 QY 为 1.57%, D-CQDs 相对于硫酸奎宁的 QY 为 1.48%, 相对于文献报道的 CQDs 的 QY 较低, 可能是温度较低、碳化程度不够导致的, 计算过程如图 6 与表 3 所示。

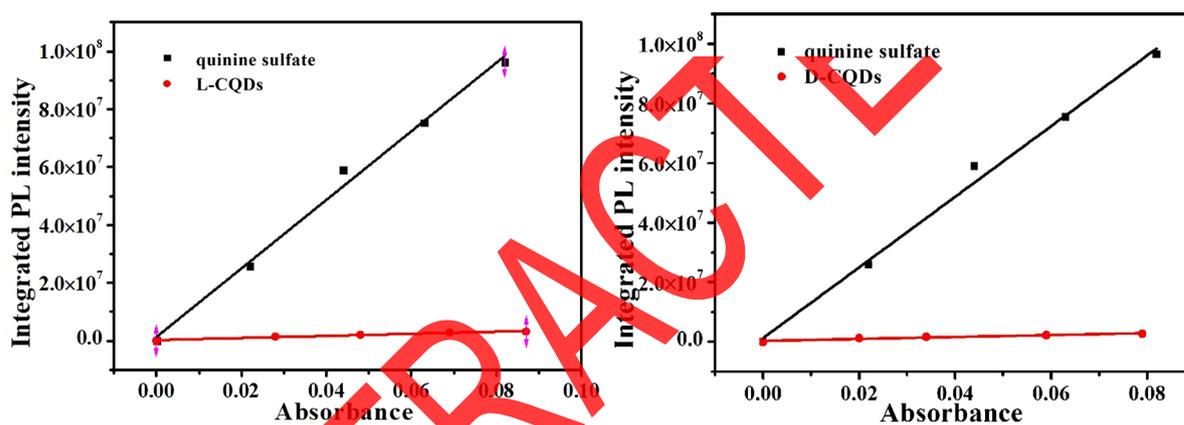


Figure 6. Calculation chart of QY
图 6. QY 计算图

Table 3. Calculation table of QY
表 3. QY 计算表

类别	硫酸奎宁	L-CQDs	D-CQDs
斜率(10^7)	118.489	3.63517	3.25227
QY (%)	54	1.57	1.48

4. 结论

- 1) 实验制得的 L-CQDs 和 D-CQDs 性能是很相似的, 呈类球形, 粒径小于 10 nm, 有良好的分散性, 没有明显的聚集现象。
- 2) 实验制得的 L-CQDs 和 D-CQDs 与 L-Trp 和 D-Trp 相比, 碳含量下降, 但氧含量升高, 使其具有较好的水溶性。
- 3) 实验制得的 L-CQDs 和 D-CQDs 的 CD 信号在 223 nm 附近和 290 nm 附近呈现镜面对称。
- 4) 实验制得的 L-CQDs 和 D-CQDs 具有强的荧光特性, 发射峰位在 475 nm 附近, 且表现为激发独立的性质。

5) 实验制得的 L-CQDs 和 D-CQDs 荧光量子产率较低, 可能是温度较低、碳化程度不够导致的。

参考文献

- [1] Lin, G.Q., Chen, Y.Q., Chen, X.Z., *et al.* (2010) Chiral Synthesis-Asymmetry Reaction and Its Application. 4th Edition, Science Press, Beijing. (In Chinese)
- [2] 于平, 岑沛霖, 励建荣. 手性化合物制备的方法[J]. 生物工程展, 2001, 21(6): 87-93.
- [3] 薛红. 碳量子点制备及其在荧光检测与光解水的应用[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [4] 李晶, 杨晓英. 新型碳纳米材料——石墨烯及其衍生物在生物传感器中的应用[J]. 化学进展, 2013, 25(2/3): 380-396.
- [5] 颜范勇, 邹宇, 王猛, 代林枫, 周旭光, 陈莉. 荧光碳点的制备及应用[J]. 化学进展, 2014, 26(1): 61-74.
- [6] Gosso, S., Gavello, D., Giachello, C.N.G., *et al.* (2011) The Effect of CdSe-ZnS Quantum Dots on Calcium Currents and Catecholamine Secretion in Mouse Chromaffin Cells. *Biomaterials*, **32**, 9040-9050.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.08.031>
- [7] 陈军霞, 丁双阳. 量子点荧光探针在生物学中的应用[J]. 动物医学进展, 2005, 26(6): 108-111.
- [8] 王月. 水溶性石油焦基碳量子点的构筑及检测 Cu~(2+)研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国石油大学, 2015.
- [9] 杨梦, 左笑丛, 李艳, 黄利华, 邢晓为. 一种小鼠睾丸细胞涂片的快速制备方法[J]. 细胞与分子免疫学杂志, 2014, 30(2): 202-205.
- [10] Lu, W., Qin, X., Liu, S., *et al.* (2012) Economical, Green Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles and Their Use as Probes for Sensitive and Selective Detection of Mercury(II) Ions. *Analytical Chemistry*, **84**, 5351.
<https://doi.org/10.1021/ac3007939>
- [11] Hassan, M., Haque, E., Reddy, K.R., *et al.* (2014) Edge-Enriched Graphene Quantum Dots for Enhanced Photo-Luminescence and Super Capacitance. *Nanoscale*, **6**, 11988-11994. <https://doi.org/10.1039/C4NR02365J>
- [12] Zheng, X.T., Ananthanarayanan, A., Luo, K.Q., *et al.* (2015) Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications. *Small*, **11**, 1620. <https://doi.org/10.1002/smll.201402648>
- [13] Dong, Y., Pang, H., Yang, H.B. *et al.* (2013) Carbon-Based Dots Co-Doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 7800-7804.
<https://doi.org/10.1002/anie.201301114>
- [14] Luk, C.M., Tang, L.B., Zhang, W.F., *et al.* (2012) An Efficient and Stable Fluorescent Graphene Quantum Dot-Agar Composite as a Converting Material in White Light Emitting Diodes. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 22378-22381. <https://doi.org/10.1039/c2jm35305a>
- [15] Zhang, R. and Chen, W. (2014) Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots: Facile Synthesis and Application as a "Turn-Off" Fluorescent Probe for Detection of Hg²⁺ Ions. *Biosensors & Bioelectronics*, **55**, 83-90.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.11.074>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org